

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 56-084729

(43)Date of publication of application : 10.07.1981

(51)Int.Cl.

C08J 7/10
// C03C 17/00
C08J 7/06
G02B 1/12

(21)Application number : 54-146485

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 14.11.1979

(72)Inventor : TANIGUCHI TAKASHI
MIO JIRO**(54) PRODUCTION OF TRANSPARENT MATERIAL HAVING EXCELLENT REFLECTION-
PREVENTING EFFECT****(57)Abstract:**

PURPOSE: To impart a lower light reflectance and a higher light transmittance, by treating the surface of a transparent material such as glass or plastic having a superficial layer containing a fine particulate inorganic substance having a specified particle diameter with activated gas.

CONSTITUTION: Titled transparent material is obtained by incorporating 5W80wt% of a fine particulate inorganic substance, average diameter about 1W300m μ , such as SiO₂ or Al₂O₃ into at least the superficial layer of a transparent material (such as lens) such as glass or plastic, and treating the inorganic substance-filled transparent material with activate gas comprising ions, electrons activated gas molecules generated by corona discharge or high-voltage discharge at atmospheric or reduced pressure. As means for incorporating the fine particulate inorganic substance, there are a method in which the inorganic substance is uniformly dispersed in the transparent material during the molding stage and a method in which the inorganic substance is dispersed in a transparent coating material such as a silicone type resin coating agent and then the dispersion is applied to the surface of a transparent material.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of
rejection][Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection][Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—84729

⑬ Int. Cl.³
C 08 J 7/10
// C 03 C 17/00
C 08 J 7/06
G 02 B 1/12

識別記号

庁内整理番号
7415—4F
8017—4G
7415—4F
6952—2H

⑭ 公開 昭和56年(1981)7月10日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 13 頁)

⑮ 反射防止効果の優れた透明材料の製造法

⑯ 発明者 実生治郎

大津市園山一丁目1番1号東レ
株式会社滋賀事業場内

⑰ 特 願 昭54—146485

⑱ 出 願 昭54(1979)11月14日

⑲ 出 願 人 東レ株式会社

⑳ 発 明 者 谷口孝

東京都中央区日本橋室町2丁目
2番地

大津市園山一丁目1番1号東レ
株式会社滋賀事業場内

明 細 書

1. 発明の名称

反射防止効果の優れた透明材料の製造法

2. 特許請求の範囲

(I) 平均粒子径が約 $1 \sim 300 \text{ nm}$ の微粒子状無機物を表面に含有する透明材料の表面を活性化ガスにより処理することを特徴とする反射防止効果の優れた透明材料の製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、特に透明材料に対しより低い光線反射率とより高い光線透過率とを付与する表面加工法に関する。

各種透明材料の光線反射率の低下については光線透過率の向上は、光線の有効利用、反射像による映像の不鮮明化の解消などきわめて重要な問題であり、これまでに多くの方法が提案されている。その概要は基材と屈折率の異なる、主として無機物からなる光学的薄膜を基材の表面に形成することにより、光線反射率の低下および光線透過率の向上を實現しようとするものである。この際効果

を大にするために異なる屈折率の薄膜の多層コートを行なったり、それぞれの薄膜の厚みを相当する光線の波長レベルに合わせてコントロールしたり、連続的に屈折率の異なる所謂不均質膜を形成したりすることが行なわれている。

これらのうちで基材表面に単層の反射防止薄膜を形成する場合を例にとると、基材表面に設ける反射防止薄膜はなるべく屈折率の小さい無機質成分（例えば、フッ化マグネシウムなど）からなり、かつ反射防止薄膜の光学的厚さを対象となる光線の波長の $1/4$ に調整することが望ましいといわれている。

このような光学的薄膜は、その形成プロセスによつて適用する基材については制限をうける。

これまで反射防止薄膜生成が最も広く適用されたのは透明材料のうちでも主としてガラス基材である。この場合しばしば用いられる該基材表面への無機物薄膜コーティング技術は、他の技術に適用するには極めて制限が多い。

上記技術について例示すると真空蒸着法、さら

には付着性を向上するためのスパッタリング法、電子ビーム法などが用いられる。しかしながらこれらの技術は近年透明材料のうちでもとくに眼鏡レンズ分野で伸張してきたプラスチック材料、あるいは反射防止層を形成することが有利なプラスチックフィルムやプラスチックシートには適用が困難である。特に耐すり傷性を改良するために高硬度被覆材料を有するプラスチック材料に適用するにあつては多くの問題が存在する。

すなわち、プラスチック材料は一般に耐熱性が不十分であるため上記のコーティングプロセスに耐えず、場合によつては分解、溶融、局部的変形、光学歪などを生ずることがある。また付着性も一般に不良である。これは主としてプラスチック材料とその表面にコーティングされる無機質との膨張係数の違いによるもので、加熱時もしくは加湿時の付着性の低下が著しく極端な場合には無機物層に亀裂、クラックなどを生ずることがある。

さらに重大な問題点は、かかる無機物層のコーティングのために生ずるプラスチック材料の耐荷

- 3 -

荷が、微粒子径のあまり小さいものは作成が困難であり、またあまり大きなものは一般に透明性が低下するばかりでなく、かつ反射防止効果に関する本発明の目的が達成できなくなるので上記範囲内のものが主として用いられる。

また、活性化ガス処理によつて微粒子の形態上の変化が実質上ないかあるいは小さいということとは、該ガス処理によつて生ずる空孔が反射防止効果を消滅しない程度に微粒子状無機物が形態を維持しているということである。

ここでいう空孔とは、単に凹みに近いようなものもこれに含まれる。この空孔の存在による反射防止効果発現の機構は明確でないが次のように推測される。

空孔（実質的に1.00に近い屈折率を有する）と微粒子状無機物とが光学的に均質の状態が存在している場合、この両者により形成される層は、あたかも屈折率の極めて低い仮想上の反射防止層をつけたと同じ効果を有することによるものと考えられる。またこのことは付着性など問題は残る

- 5 -

導性および可とう性の著しい低下である。

すなわちこれは、ガラス材料に対するプラスチック材料の設置性が損われることを示すものであり、重要な問題である。

本発明者らはこれらの問題点を解決して、反射防止効果の優れた透明材料の製造法を開発すべく鋭意検討した結果本発明に到達した。

すなわち本発明は、平均粒子径が約1~500 μm の微粒子状無機物を表層に含有する透明材料の表面を活性化ガスにより処理することを特徴とする反射防止効果の優れた透明材料の製造法である。

本発明に用いられる微粒子状無機物とは、平均粒子径が約1~500 μm 、好ましくは約5~200 μm のものであつて後述する活性化ガス処理によつて生ずる微粒子の形態上の変化が、実質上ないかあるいは小さいものをいう。さらに該ガス処理によつて微粒子の1部ないしは全部が化学変化を生ずることは問題としないが、本発明の効果を発現できる程度に微粒子の形態が維持されているものをさす。

- 4 -

が、微粒子状分散体を基材上に塗布し、相当する厚層を形成することによつても同様の効果が得られることと一致している。

前述のような要件を満たす無機物であればその種類は問わず、さらに1部の有機置換基を含有させているものもこれに含まれることができるが、その内容は反射防止効果以外の他の要求性能によつて定められるべきである。好ましくは周期表第Ⅱ族、第Ⅲ族、第Ⅳ族および第Ⅴ族元素の酸化物、ハロゲン化物などである。

これらの例としては酸化亜鉛、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化スズ、塩化ベリリウム、酸化アンチモンなどの微粒子状物が好ましく、なかでも酸化ケイ素、酸化アルミニウムが特に好ましい。

また、これらの微粒子状無機物は単独のみならず2種以上の併用も可能である。

微粒子状無機物は透明材料の少なくともその表層部に含有せしめられていることが必要である。少なくともその表層部に無機物を含有せしめる手

- 6 -

段としては、基材となる透明材料中にその成型工程で無機物を均一に分散せたり、発着部分だけに分散させる方法などがある。さらに他の手段としては、透明な被覆材料中に無機物を分散させ、これを透明材料表面に塗布するという方法がある。

上記の微粒子状無機物の分散に関しては公知の各種方法、例えば

(a) 微粒子状無機物と他の基材（透明材料）とを加熱または室温下で溶剤その他成分の存在あるいは非存在下で混ねりする方法。

(b) 揮発性分散媒中で分散体（微粒子状無機物）と基質になる物質（以下ビヒクル成分という）とを混合した後、前記揮発性分散媒を蒸発させる方法。

(c) 微粒子状無機物をモノマー成分に分散させた後重合する方法などが用いられる。

上記のうらで被覆材に関して本発明を適用する場合は、(b)項の方法が好ましい。この場合揮発性分散媒の蒸発によつて生成する塗膜が硬化することである。

-7-

下コーティング法という）のいずれによるかは特に重要ではないが、コーティング法によつた場合は次の利点を有する。

すなわち該基材に該当する微粒子^状無機物を容易に分散することができない場合、もしくは分散できても該基材の性状に著しい変化を生ずる場合には、コーティング法が該基材の性状に大きな変化を生ずることなく反射防止効果を該基材に付与するための有効な手段となる。

前記の微粒子状無機物の分散にあたり、その分散前の形態としては、微細粉末状のものを使用することも出来るが、本発明の目的を達成するためには液状の分散媒中にコロイド状に分散されているものがとくに有効である。

本発明の微粒子状無機物を分散させている基質すなわちビヒクル成分は、活性化ガス処理によつて部分的もしくはその全部が気散、消滅することにより、前記無機物の微細空孔含有表面を形成するものならば、とくに制限はないが、通常は有機化合物および／または有機ケイ素化合物など有機

-7-

揮発性分散媒として用いられるものは、例えば水、炭素^化水系、塩素化炭化水系、エステル類、ケトン類、アルコール類、有機カルボン酸などを挙げることができる。

またこれらは単独のみならず2種以上の混合物として用いることも可能である。

本発明の微粒子状無機物が透明材料に含有される量は、活性化ガス処理前の状態で、1μ以下の表面部分に、5〜80重量%、好ましくは10〜70重量%である。これより少なくてもは添加の効果が小さく、またこれ以上ではクラックの発生、透明性の低下などの欠陥を生ずる。

本発明は微粒子状無機物を含有する透明材料の表面を処理することにより、反射防止効果を有する表面層を得ようとするものであるから、その下層の部分の形状、大きさ、用途等に関しては何らの限定もない。したがつて無機物を透明材料中に分散させる方法として、上述のように直接基材（透明材料）中に分散させる方法、または被覆材中に分散させこれを透明材料に塗布する方法（以

-8-

基を有する各種の元素を含有する化合物を使用することができ、とくにこれらの高分子化合物が有用である。これらの例としてはエポキシ樹脂、アクリル酸エステルおよび／またはメタクリル酸エステルの共重合体（この中には他のビニルモノマーとの共重合体も含む）、ポリアミド、ポリエステル（いわゆるアルキド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂を含む）、各種アミノ樹脂（メラミン樹脂、尿素樹脂などを含む）、ウレタン樹脂、ポリカーボネート、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ステレン樹脂、透明塩化ビニル樹脂、ケイ素系樹脂、有機系樹脂およびジエチレングリコールビスアリルカーボネート重合体（CR-39）を挙げることができる。

さらにこれらの樹脂は併用も可能であり、また適当な硬化剤と併用することにより得られるこれらの硬化物も使用することができる。

上記ビヒクル成分には、さらに可塑剤、各種硬化剤、硬化触媒などの他に表面調整剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤などの各種添加剤を含ませるこ

-10-

とができる。

本発明で言うところの透明材料とは、下式によつて求められる値(パーセント)が80パーセント以下のものであつて、無色のものでも染料料等で着色されたものであつてもよい。

$$\text{値(パーセント)} = \frac{\text{反射光線透過率}}{\text{全光線透過率}}$$

本発明の意図するところの光線反射率の低下および光線透過率の向上効果をより有効に発揮させるためには透明性のあるものが好ましい。とくにプラスチック物品の表面硬度向上のための被覆材として用いられているケイ素系高分子化合物ないしはこれを言ふ高分子化合物は、表面硬度の向上とともに反射防止効果を与えるものとして効果的に使用することができる。上記の化合物と酸化ケイ素系微粒子状物とくにそのアルコール系溶液および/または水溶剤への分散体との組合せになる組成物は光線透過性の特に要求される透明材料の分野において表面硬度の向上と光線透過率の向上とを同時に実現するものとして特に有用である。

-11-

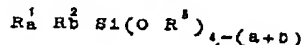
トリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリメトキシエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリアセトキシシラン、γ-クロロプロピルトリメトキシシラン、γ-クロロプロピルトリエトキシシラン、γ-クロロプロピルトリアセトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ-(β-グリシドキシエトキシ)プロピルトリメトキシシラン、β-(3,4-エポキシブクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、γ-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリエトキシシ

-13-

特開昭56-84729(4)

ケイ素系高分子被膜を与える方法は種々提案されているが、下記的一般式を有する化合物群および/またはこれらの加水分解物からなる群から選ばれた化合物を硬化させて得られたものを用いる方法が特に有効である。

すなわち、一般式



からなる化合物であつて、ここでR¹、R²はC₁~C₁₀のアルキル、アリール、ハロゲン化アルキル、ハロゲン化アリール、アルケニル、またはエポキシ基、(メタ)アクリルオキシ基、メルカプト基、もしくはシアノ基を有する有機基でSi-C結合によりケイ素と結合されているものであり、R³はC₁~C₁₀のアルキル基、アルコキシアルキル基またはアシル基であり、aおよびbは0、1、または2であり、a+bが1または2である。

これらの化合物の例としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシエトキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、メチルトリブトキシシラン、エチル

-12-

ラン、N-β(アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、β-シアノエチルトリエトキシシランなどトリアルコキシまたはトリアシルオキシシラン類およびジメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルフェニルジメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルフェニルジエトキシシラン、γ-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、γ-クロロプロピルメチルジエトキシシラン、ジメチルジアセトキシシラン、γ-メタクリルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メタクリルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、メチルビニルジメトキ

-14-

シラン、メチルビニルジエトキシシランなどジアルコキシシランまたはジアシルオキシシラン類がその例である。

これらの有機ケイ素化合物は単独または2種以上組合せることも可能である。

さらに単独では用いられないが上記のシラン化合物と併用できるものとして各種のテトラアルコキシシラン類もしくはその加水分解物がある。

テトラアルコキシシラン類の例としてはメチルシリケート、エチルシリケート、イソプロピルシリケート、ブチルシリケートおよびトリブチルシリケートなどがある。

またこれらの有機ケイ素化合物は触媒が存在しなくても硬化が可能であるが、さらに硬化を促進するためにこれまで提案されている各種の硬化触媒を用いることが可能である。たとえばルイス酸、ルイス塩基を含む各種酸もしくは塩基、たとえば有機カルボン酸、クロム酸、次亜塩素酸、ホウ酸、臭素酸、亜セレン酸、チオ硫酸、オルトケイ酸、チオシアン酸、亜硝酸、アルミン酸、炭酸の金属

塩とくにアルカリ金属塩またはアンモニウム塩、さらにアルミニウム、ジルコニウム、チタニウムのアルコキシドまたはこれらの錯化合物などが使用できる。当然のことながらこれらと他の有機物質との併用が可能であり、これらの中にはエポキシ樹脂、アクリル系共重合体とくに水酸基を有するもの、例えばポリビニルアルコールなどが有用である。

さらに被覆材として用いる場合にはコーティング作業を容易にするためのまたは保存状態を良好に保つための溶剤類および各種添加剤の使用が可能である。

被覆材として用いる場合は基材に対しコーティングが行なわれる。基材としては本発明の目的を必要とする場合には何でも良いのであるが透明性の観点からはガラス、透明プラスチック材料がとくに有効な結果を与える。上記のプラスチック材料としてはポリメチルメタクリレートおよびその共重合体、ポリカーボネート、ジエチレングリコールビスアリルカーボネートポリマ(CR-39)。

ポリエステルとくにポリエチレンテレフタレート、および不飽和ポリエステル、エポキシ樹脂などが好ましい。塗布方法、乾燥および/または硬化方法は通常コーティング分野で行なわれているものを適宜選択して行なり。

上記のようにして得られた微粒子状無機物とこれを分散させているビヒクル成分とを主成分とする基材または被覆材の表面を活性化ガスによつて処理することにより本発明の目的である反射防止薄膜が得られる。

ここでいう活性化ガスとは常圧もしくは減圧下において生成するイオン、電子あるいは励起された気体である。

これらの活性化ガスを発生させる方法としては例えば、コロナ放電、減圧下での直流、低周波、高周波あるいはマイクロ波による高電圧放電などが用いられる。

また活性化ガスを発生させるためのガスとしては、例えば酸素、空気、窒素、アルゴン、フロンなどが好ましく用いられる。

本発明の目的には処理効率の点から10 Torrから10⁻² Torrの圧力下において、直流、低周波、高周波あるいはマイクロ波による高電圧放電によつて得られる活性化ガスが特に好ましい。ここで得られる活性化ガスはいわゆる低温プラズマといわれるものであり、低温プラズマ化学(穂積啓一郎編、1976年：南江堂)にその性質および発生法が詳しく述べられている。

活性化ガス処理を行なう条件は、処理装置の形状、使用するガスの種類、対象となる表面の材質、組成、形状、大きさなどによつて異なり本発明の目的を最大限に発揮する条件を実験的に定めなければならない。

本発明の効果を発現する上記処理後の薄膜は微細な空孔を有することが電子顕微鏡による観察から確認されている。空孔の存在する層の厚みは本発明の微膜および空孔の形状、分布状態などが明らかでない現在、明細に規定できないが1.000 μm以下、好ましくは500 μm以下の形成で十分であると思われる。

以下、実施例により本発明を更に詳しく説明する。

実施例 1. 比較例 1

(1) シラン加水分解物の調製

回転子を備えた反応器中にγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 21.24 g を仕込み、液温を 10℃ に保ち、マグネチックスターラーで攪拌しながら、0.01 規定塩酸水溶液 48.6 g を徐々に滴下する。滴下終了後は冷却を中止することによりシラン加水分解物を得た。

(2) 塗料の調製

前記シラン加水分解物 51.25 g にメタノール分散コロイド状シリカ（日産化学株式会社製品、"メタノールシリカゾル"、固形分 30%，平均粒子径 $13 \pm 1 \mu\text{m}$ ）60.0 g を攪拌しながら加える。この混合分散液にメタノール 207.9 g、ジエチレングリコールジメチルエーテル 60 g、シリコーン系界面活性剤 1.8 g を加え、さらにアルミニウムアセチルアセトナート 1.8 g を加え、十分攪拌混合して塗料とした。

日産化学株式会社製品、ソルビトールポリグリシジルエーテル）27.8 g、メタノール 48.5 g、メチルエチルケトン 48.5 g、ジクロロジメチルウレア 1.5 g、ジシアンジアミド 0.84 g を加えてよく攪拌混合した後、更に実施例 1 と同様のメタノールシリカゾル 92.7 g を攪拌しながら加えて塗料とした。

(2) 塗布：活性化ガス処理および評価

前項塗料を用い、実施例 1 に準じて塗装した。なお加熱キュア条件は 150℃ で 2 時間で行なった。

塗装レンズの活性化ガス処理および評価は実施例 1 と同様にして行なった。なお処理条件および評価結果は第 1 表に示す。

実施例 2. 比較例 2

(1) アクリル樹脂の製造

攪拌装置を備えたフラスコ中にロープロピルアルコール 100 g を入れ、90～95℃ に昇温する。

昇温後別途調製した次の組成になる混合溶液を

(3) 塗布：活性化ガス処理および評価

前項塗料を用いて、カセイソーダ水溶液に浸漬後、洗浄したジエチレングリコールビスアリルカーボネート重合体レンズ（直径 75 mm，厚み 2.1 mm，CR-39 プラノレンズ）に浸漬法で塗布した。塗布条件は引上げ速度 10 mm/分であり、さらに 93℃ の熱風乾燥機で 4 時間加熱キュアした。

塗装されたレンズは以下に述べる方法で活性化ガス処理を施し、処理前後の全光線透過率を測定した。

活性化ガス処理装置としては IPC 社（International Plasma Corporation）の IPC 1003 B 型低温灰化装置を用いた。出力は 50 W で行ない、ガス流速は 50 cc/min で行なった。また他の処理条件および評価結果は第 1 表に示す。また比較例としてメタノール分散コロイド状シリカを添加しない場合の結果を同じく第 1 表に示す。

実施例 2

(1) 塗料の調製

エポキシ樹脂 "デナコール EX-614"（長

2 時間にわたって滴下した。

混合溶液

a. アクリル酸	4 g
b. ヒドロキシエチルメタクリレート	16 g
c. エチルアクリレート	45 g
d. メチルメタクリレート	55 g
e. ロードデシルメルカプタン	2.0 g
f. アゾビスイソプロピロニトリル	1.0 g

滴下終了後、さらに攪拌をつづけ、30 分間経過すると共にアゾビスイソプロピロニトリル 0.2 g を添加し、これを 4 回行なった。最終のアゾビスイソプロピロニトリルを添加後、さらに 1 時間加熱を継続してアクリル樹脂溶液を付た。

(2) 塗料の調製

前項アクリル樹脂溶液 64 g にメラミン樹脂 "CYMBL 570"（三井東圧化学株式会社製品）9 g、エチレングリコールヒドリン 80 g、ロープロピルアルコール 47 g を加えて、よく攪拌混合をする。この混合液にロープロピノール分散コロイド状シリカゾル（固形分 30%，平均粒子径 15

±1 mm) 1.3.3.4.8を攪拌しながら加えて塗料とした。

(3) 塗布、活性化ガス処理および評価

前項塗料を用いて、実施例1に準じて塗装した。なお加熱キュア条件は150℃で2時間で行なった。

塗装レンズの活性化ガス処理および評価は実施例1と同様にして行なった。処理条件および評価結果は第1表に示す。また比較例として、シリカゾルを添加しない場合の結果を同じく第1表に示す。

実施例4、比較例3

(1) アクリル樹脂の製造

下記のモノマー混合溶液を使用する以外は実施例3と同様にして行なった。

混合溶液

a. アクリル酸	12g
b. ヒドロキシエチルメタクリレート	16g
c. エチルアクリレート	45g
d. メチルメタクリレート	27g

リカゾル125.0g(実施例1と同様)を攪拌しながら加える。この混合分散液にメタイル50.4g、ジエチレングリコールジメチルエーテル9.3g、シリコーン系界面活性剤0.4gを加え、さらにアルミニウムアセチルアセトナート7.02gを加え、十分攪拌混合して塗料とした。

(3) 塗布、活性化ガス処理および評価

前項塗料を用い、実施例1に準じて行なった。なお処理条件および評価結果は第1表に示す。また比較例としてメタノールシリカゾルを添加しない場合の結果を同じく第1表に示す。

実施例6

(1) 塗料の調製

セルローズアセテートブチレート(長瀬産業株式会社製品、EAB-555-0.2)30gをエチレングロリドリン270gに溶解させた後、実施例1と同様のメタノールシリカゾル100gを添加し、攪拌混合して塗料とした。

(2) 塗布、活性化ガス処理および評価

前項塗料を用い、実施例1に準じて塗装した。

e. ノードデシルメルカプタン 2.0g

f. アゾビスイソブチロニトリル 1.0g

(2) 塗料の調製

前項アクリル樹脂を用い、実施例3に準じて塗料を調製した。

(3) 塗布、活性化ガス処理および評価

実施例3に準じて行なった。処理条件および評価結果は第1表に示す。また比較例としてシリカゾルを添加しない場合の結果を同じく第1表に示す。

実施例5、比較例4

(1) シラン加水分解物の調製

回転子を備えた反応器中にアーグリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン386.3gを仕込み、液温を10℃に保ち、マグネチックスターラーで攪拌しながら、0.05規定塩酸水溶液55.8gを徐々に滴下する。滴下終了後冷却をやめて、シラン加水分解物を得た。

(2) 塗料の調製

前記シラン加水分解物61.2gにメタノールシ

カゾル125.0g(実施例1と同様)を加え、十分攪拌混合して塗料とした。

塗装レンズの活性化ガス処理および評価は実施例1と同様にして行なった。処理条件および評価結果は第1表に示す。

実施例7、比較例5

(1) 塗料の調製

実施例5のアーグリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン加水分解物441.8gにアークロプロビルトリメトキシシラン207.7gを混合し、液温を10℃に保ち攪拌しながら0.01規定塩酸水溶液56.5gを徐々に滴下する。滴下終了後冷却をやめる。該加水分解物60.0gに実施例1と同様のメタノールシリカゾル135.43g、ジエチレングリコールジメチルエーテル10.3g、メタノール791.6g、シリコーン系界面活性剤4.5gを攪拌しながら、添加混合した。この混合液にアルミニウムアセチルアセトナート40.6gを添加し、攪拌混合して塗料とした。

(2) 塗布、活性化ガス処理および評価

前項塗料を用い、実施例1に準じて行なった。

なお処理条件および評価結果は第1表に示す。

また活性化ガス処理したレンズの表面部を電子顕微鏡(90000倍)で観察したところ、表面から1000Å(オングストローム)の深さにわたって、表面および内部に凹凸および微細な空孔が観察された。

また比較例としてメタノールシリカゾルを添加しない場合の結果を同じく第1表に示す。

実施例8

(1) 塗料の調製

実施例5のγ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン加水分解物30.6gにメチルトリメトキシシラン38.0gを混合し、液温を10℃に保つ。攪拌しながら0.1規定塩酸水溶液15.1gを徐々に滴下する。滴下終了後冷却をやめる。該加水分解物3.7gに実施例1と同様のメタノールシリカゾル12.5g、メタノール26.7g、ジエチレングリコール10.4g、シリコン系界面活性剤0.4gを加え、攪拌混合した。さらにアルミニウムアセチルアセトネート3.75gを添

-27-

加し、十分攪拌混合して塗料とした。

(2) 塗布、活性化ガス処理および評価

前項塗料を用い、実施例1に準じて行なった。なお処理条件および評価結果は第1表に示す。

実施例9

(1) 塗料の調製

γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン83.1gとフェニルトリメトキシシラン44.7gを仕込み、液温を10℃に保つ。攪拌しながら0.1規定塩酸水溶液24.3gを徐々に滴下する。滴下終了後は冷却をやめ、該加水分解物に実施例1と同様のメタノールシリカゾル291.8g、メタノール46.6g、シリコン系界面活性剤0.75gを攪拌しながら、順次混合した。この混合液にアルミニウムアセチルアセトネート8.75gを添加し、攪拌混合して塗料とした。

(2) 塗布、活性化ガス処理および評価

前項塗料を用い、実施例1に準じて行なった。なお処理条件および評価結果は第1表に示す。

実施例10

-28-

(1) 塗料の調製

実施例5に記述のγ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン加水分解物442.1gに“エピコート827”(シエル化学株式会社製品)155.4g、ジアセトンアルコール223.8g、ベンジルアルコール111.6gを混合し、均一な溶液を得た。

この溶液に実施例1と同様のメタノールシリカゾル142.3g、メタノール597.5g、シリコン系界面活性剤3.84gを加えてよく混合する。この混合液にアルミニウムアセチルアセトネート42.7gを添加、攪拌して塗料とした。

(2) 塗布、活性化ガス処理および評価

前項塗料を用い、実施例1に準じて行なった。なお処理条件および評価結果は第1表に示す。

実施例11~13

(1) 塗料の調製

実施例7に記述のシラン加水分解物310.0gに“エピクロン750”(大日本インキ製製品)20g、ジアセトンアルコール39.6g、メタノール150.4g、ベンジルアルコール20g、メ

-29-

タノールシリカゾル(実施例1と同様)660.0g、シリコン系界面活性剤1.8gを攪拌しながら、順次混合した。この混合液にアルミニウムアセチルアセトネート20gを添加し、攪拌混合して塗料とした。

(2) 塗布、活性化ガス処理および評価

前項塗料を用い、実施例1に準じて行なった。なお処理条件および評価結果は第1表に示す。

また実施例11によつて得られたレンズはJIS規格による落球衝撃テストによつてレンズ破損は認められなかった。さらに120℃で2時間加熱処理後もクラックの発生などの変化はまったく認められなかった。

実施例14~16

(1) 塗料の調製

実施例5に記述のシラン加水分解物442.1gに“エピコート827”97.3g、“エピコート834”(シエル化学株式会社製品)58.9g、“デナコールEX320”(長瀬産業株式会社製

-30-

品：トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル) 7.7 g, ジアセトンアルコール 235.4 g, ベンジルアルコール 118.6 g, シリコン系界面活性剤 4.2 g を加えてよく混合し、溶解してから実施例 1 と同様のメタノールシリカゾル 1678.6 g を攪拌しながら加える。この混合分散液にアルミニウムアセチルアセトネート 50.6 g を加え、攪拌混合して塗料とした。

(2) 塗布：活性化ガス処理および評価

前項塗料を用い、ポリカーボネートレンズ(直径 60 mm, 厚み 3.0 mm, General Electric 社製品「レキサン-141」)に浸漬法で引上げ速度 10 cm/分の条件で塗布した。塗布したレンズは 130℃の熱風乾燥機で 2 時間加熱キュアした。

塗布レンズの活性化ガス処理および評価は実施例 1 と同様に行なつた。なお処理条件および評価結果は第 1 表に示す。

実施例 17 ~ 19

(1) β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン加水分解物の調製

-51-

さらに上記混合液に実施例 1 と同様のメタノールシリカゾル 196.2 g を添加し、その後アルミニウムアセチルアセトネート 73.4 g を加え、攪拌混合して塗料とした。

(3) 塗布：活性化ガス処理および評価

前項塗料を用い、ポリメチルメタクリレート(三菱レイヨン株式会社製品、「アクリベツト」VH)を射出成形した直径 75 mm, 厚さ 1.8 mm のレンズ成形品に浸漬法で引上げ速度 10 cm/分の条件で塗布し、97℃の熱風乾燥機で 2 時間加熱キュアした。

塗布レンズの活性化ガス処理および評価は実施例 1 と同様に行なつた。なお処理条件および評価結果は第 1 表に示す。

実施例 20

(1) 塗料の調製

実施例 1 に記述のシラン加水分解物 46.87 g にアルミナゾル(日産化学株式会社製品：アルミナゾル-200, 固形分 13.5%, 平均粒子径: $100\text{nm} \times 100\text{nm}$) 85.51 g, エチレンクロ

ロヘキシル)エチルトリメトキシシラン 168 g を仕込み、液温を 20℃に保ち、マグネツクスターラーで攪拌しながら、UU1 規定塩酸水溶液 57.2 g を徐々に滴下する。滴下終了後攪拌をやめ、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランの加水分解物を得た。

(2) 塗料の調製

実施例 5 に記述の γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン加水分解物 394.4 g と前項に記述の β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン加水分解物 205.2 g を混合した。更にこの混合溶液に別途あらかじめ調製した次の溶液を添加混合した。添加溶液は「エビコート 827」24.8 g, 「シヨーダイソッド」(昭和電工株式会社製品：フタル酸グリシジルエステルエポキシ樹脂)64.6 g, ベンジルアルコール 385 g, アセチルアセトン 96.2 g およびシリコン系界面活性剤 4.8 g を混合した。

-52-

ヒドリン 66.2 g, シリコン系界面活性剤 4.2 g およびアルミニウムアセチルアセトネート 1.93 g を添加し、十分混合して塗料とした。

(2) 塗布：活性化ガス処理および評価

前項塗料を用い、実施例 1 に準じて行なつた。なお処理条件および評価結果は第 1 表に示す。

実施例 21

(1) 塗料の調製

実施例 5 に記述の方法に従つて調製した γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン 331.9 g に別途、あらかじめ調製した下記の溶液を添加した。

a. エビコート 827	87.95 g
b. エビコート 834	21.99 g
c. デナコール EX 32U	65.97 g
d. ベンジルアルコール	136.70 g

この添加溶液にさらにジアセトンアルコール 227.67 g, n-ブタノール 223.31 g, アセチルアセトン 84.32 g, シリコン系界面活性剤 3.94 g, メタノールシリカゾル 1770.5 g

-54-

およびアセチルアセトンアルミニウム塩 4.5.5.3 g を加え、十分攪拌混合して塗料を調製した。

(12) 塗布、活性化ガス処理および評価

前記塗料を用い、ガラスレンズ（直径 6.5 mm、厚さ 1.8 mm、プラノレンズ）に実施例 1 と同様にコーティングした。なお加熱キュア条件は 130℃、2 時間行なつた。

塗装レンズの活性化ガス処理および評価は実施例 1 と同様にして行なつた。なお処理条件および評価結果は第 1 表に示す。

実施例 2.2

(1) シラン加水分解物の調製

回転子を備えた反応器中にメチルトリメトキシシラン 3.8.0 g、フェニルトリメトキシシラン 2.8.8 g と酢酸 12.5 g を仕込み、液温を 10℃ に保ち、マグネチックスターラーで攪拌しながら、0.01 規定塩酸水溶液 22.9 g を徐々に滴下する。滴下終了後は冷却をやめて、シラン加水分解物を得た。

(2) 塗料の調製

-350-

(1) シラン加水分解物の調製

回転子を備えた反応器中に γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン 112.6 g および γ-クロロプロピルトリメトキシシラン 60.8 g を仕込み、液温を 10℃ に保ち、マグネチックスターラーで攪拌しながら、0.05 規定塩酸水溶液 3.3 g を徐々に滴下する。滴下終了後冷却をやめて、シラン加水分解物を得た。

(2) 塗料の調製

前記シラン加水分解物 154.8 g に実施例 1 と同様のメタノールシリカゾル 33.0 g を攪拌しながら加える。この混合溶液に“エピクロン 75 U”（大日本インキ製造品）10.1 g、ジアセトンアルコール 12.8 g、ベンジルアルコール 10.1 g、メタノール 64.0 g、シリコーン系界面活性剤 1 g を加えてよく混合する。この混合液にアルミニウムアセチルアセトネート 10 g を添加、攪拌して塗料とした。

(3) 塗布、活性化ガス処理および評価

前記塗料を用い、ポリエチレンテレフタレート

-357-

特開 56-84729(10)

前記シラン加水分解物 51.2 g にエチレンクロロヒドリン分散コロイド状シリカ（固形分 24.3%，平均粒子径 $1.5 \pm 1 \mu m$ ）ジエチレングリコールジメチルエーテル 6.4 g、シリコーン系界面活性剤および酢酸ナトリウム 0.54 g を加え、十分混合攪拌して塗料とした。

(3) 塗布、活性化ガス処理および評価

前記の塗料を用いて、実施例 1 に準じて塗装した。なお加熱キュア条件は 130℃ で 2 時間であった。

塗装レンズの活性化ガス処理および評価は実施例 1 と同様にして行なつた。なお処理条件および評価結果は第 1 表に示す。

実施例 2.3

実施例 1.0 に記述の塗料を用いて、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート重合体シート（厚み 2.0 mm、CR-59 シート）に実施例 1 と同様の塗布、活性化ガス処理を行なつた。塗装シートの処理条件および評価結果は第 1 表に示す。

実施例 2.4

-350-

フィルム（京レキ製造品、商標名“ルミラー”T-125 サンドマツト）に塗布した。塗装方法およびキュア方法は実施例 1.4 に準じて行なつた。塗装フィルムの活性化ガス処理および評価は実施例 1 と同様にして行なつた。なお処理条件および評価結果は第 1 表に示す。

-358-

第 1 表

順	例	活性化ガス処理条件		全光線透過率(%)	
		時間(分)	ガスの種類	処理前	処理後
1	実施例 1	5	酸素	92.70	97.28
	比較例 1	"	"	92.28	92.08
2	実施例 2	15	"	92.04	96.80
	実施例 3	"	"	92.62	97.45
3	比較例 2	"	"	92.20	92.48
	実施例 4	"	"	92.68	97.57
4	比較例 3	"	"	92.05	92.28
	実施例 5	"	"	93.01	97.62
5	比較例 4	"	"	92.58	92.66
	実施例 6	0.5	"	90.54	96.50
6	実施例 7	10	"	92.89	97.50
	比較例 5	"	"	92.69	92.54
7	実施例 8	3	"	93.16	95.58
	"	"	"	92.51	97.98
8	"	"	"	92.55	98.50
	"	"	"	92.55	98.80
9	"	"	"	92.60	94.28
	"	"	酸素	92.60	97.67
10	"	"	空気	92.60	97.67
	"	"	酸素	92.60	97.67
11	"	"	酸素	92.60	97.67
	"	"	空気	92.60	97.67
12	"	"	酸素	92.60	97.67
	"	"	空気	92.60	97.67
13	"	"	酸素	92.60	97.67
	"	"	空気	92.60	97.67
14	"	"	酸素	92.60	97.67
	"	"	空気	92.60	97.67
15	"	"	酸素	92.60	97.67
	"	"	空気	92.60	97.67
16	"	"	酸素	92.60	97.67
	"	"	空気	92.60	97.67
17	"	"	酸素	92.60	97.67
	"	"	空気	92.60	97.67
18	"	"	酸素	92.60	97.67
	"	"	空気	92.60	97.67
19	"	"	酸素	92.60	97.67
	"	"	空気	92.60	97.67
20	"	"	酸素	92.60	97.67
	"	"	空気	92.60	97.67
21	"	"	酸素	92.60	97.67
	"	"	空気	92.60	97.67
22	"	"	酸素	92.60	97.67
	"	"	空気	92.60	97.67
23	"	"	酸素	92.60	97.67
	"	"	空気	92.60	97.67
24	"	"	酸素	92.60	97.67
	"	"	空気	92.60	97.67

比較例。

ジエチレングリコールビスアリルカーボネート重合体レンズ(直径70mm、厚み2.1mm、プランレンズ)にSiO₂およびSiO₃を主成分とする無機酸化物を真空蒸着により1.5μmの厚みにコーティングし、反射防止レンズを得た。該レンズの全光線透過率は96.0%であつた。このレンズをFDA規格による溶球衝撃テストを行なつたところ、レンズは破壊された。

また上記反射防止レンズを70℃のオーブン中で2時間加熱したところ、レンズ表面に亀裂が多数発生した。

特許出願人 東レ株式会社

手続補正

昭和56.1.21
年 月 日

特許庁長官 島田 春 樹 殿

1. 事件の表示

昭和54年特許願第 146485 号

2. 発明の名称

反射防止効果の優れた透明材料の製造法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人
住 所 東京都中央区日本橋室町2丁目2番地
名 称 (315) 東レ株式会社
代表取締役 井 井 井 井
社 長 伊 藤 昌 壽

4. 補正命令の日付 自発

5. 補正により増加する発明の数 なし

6. 補正の対 象 明細書中「発明の詳細な説明」の欄

7. 補正の 内 容

特許庁

56.1.21

明 細 書 中

(1) 第12頁11～12行

「メルカプト基，もしくは」を「メルカプト基，アミノ基，もしくは」に補正する。

(2) 第13頁9行

「トリクロロ」を「トリフロロ」に補正する。

(3) 第13頁14行

「フクロヘキシル」を「シクロヘキシル」に補正する。

(4) 第15頁10～11行

「エチルシリケート，1-プロピルシリケート， α -ブチル」を「エチルシリケート， α -プロピルシリケート，1-プロピルシリケート， α -ブチルシリケート， α -ブチル」に補正する。

(5) 第15頁17行

「塩基，たとえば」を「塩基およびこれらから形成される中性または塩基性塩，たとえば」に補正する。

(6) 第16頁7行

「るもの，例えばポリビニル」を「るもの，ポ

-1-

00 第34頁10～11行

「シラン33.9g」を「シラン加水分解物33.9g」に補正する。

09 第35頁1行

「アセチルアセトンアルミニウム塩」を「アルミニウムアセチルアセトネート」に補正する。

08 第36頁3行

「 $1.3 \pm 1 \mu\text{m}$ ジエチレン」を「 $1.3 \pm 1 \mu\text{m}$ 77.0g，ジエチレン」に補正する。

07 第36頁5行

「活性剤および」を「活性剤0.2gおよび」に補正する。

06 第40頁12行

「発生した。」の後に下記を挿入する。

「実施例25

(1) 塗料の調製

シリカゾルの表面を疎水化処理したゾル10gをメチルイソブチルケトン90gに攪拌しながら分散させた。分散液はほとんど無色透明な液となった。この分散液に実施例5に準じて調製した γ

-3-

リビニル」に補正する。

(7) 第19頁6行

「21-2.4g」を「212.4g」に補正する。

(8) 第19頁8行

「48.6g」を「486g」に補正する。

(9) 第19頁19行

「アセトナート」を「アセトネート」に補正する。

04 第25頁5行

「アセトナート」を「アセトネート」に補正する。

03 第27頁18行

「グリコール10.4g」を「グリコールジメチルエーテル10.4g」に補正する。

02 第27頁20行

「アセトナート」を「アセトネート」に補正する。

01 第34頁2行

「アセトナート」を「アセトネート」に補正する。

-2-

γ -グリッドキシプロピルメチルジエトキシシランの加水分解物16.5gを添加し、さらにアルミニウムアセチルアセトネート1g、シリコン系界面活性剤0.1gを添加混合して塗料とした。

(2) 塗布，活性化ガス処理および評価

前項塗料を用い、カセイソーダ水溶液に浸漬後、洗浄したジエチレングリコールビスアクリルカーボネート重合体シートに浸漬法で塗布した。塗布後110℃の熱風乾燥機で4時間加熱キュアした。

塗装シートの活性化ガス処理および評価は実施例1と同様にして行なつた。なお処理条件および評価結果は第2表に示す。

実施例26

(1) 塗料の調製

実施例1に準じて調製した γ -グリッドキシプロピルトリメトキシシラン加水分解物65gにジエチレングリコール35gおよびアルミニウムアセチルアセトネート4gを加え、溶解させた。この溶液に水分散五酸化アンチモンゾル（平均粒子径15 μm ，固形分20重量%）200g，およびシ

-4-

リコーン系界面活性剤0.45gをそれぞれ攪拌下に添加し、充分混合して塗料とした。

(2) 塗布、活性化ガス処理および評価

前項塗料を用い、実施例1に準じて塗装した。
なお加熱キュア条件は93℃で4時間行なった。

塗装レンズの活性化ガス処理および評価は実施例1と同様にして行なった。なお処理条件および評価結果は第2表に示す。

第 2 表

実施例 No.	活性化ガス処理条件		全光線透過率(%)	
	時間(分)	ガスの種類	処理前	処理後
実施例25	7.5	酸素	91.8	96.5
26	13	"	90.3	97.0